

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ ⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ ⑯ DE 3904544 A1

⑯ ⑯ Aktenzeichen: P 39 04 544.7  
⑯ ⑯ Anmeldetag: 15. 2. 89  
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 16. 8. 90

⑯ ⑯ Int. Cl. 5:  
⑯ ⑯ B 01 D 71/34

⑯ ⑯ C 08 L 27/16  
⑯ ⑯ C 08 J 5/18  
⑯ ⑯ B 01 D 61/14  
⑯ ⑯ B 01 D 69/06  
⑯ ⑯ B 01 D 69/08  
⑯ ⑯ // (C08J 3/09,  
⑯ ⑯ C08L 27:16,  
⑯ ⑯ 71:10)C08J 5/18  
⑯ ⑯ (C08J 7/04,  
⑯ ⑯ C08L 71:10)C08G 65/  
⑯ ⑯ 48

⑯ ⑯ DE 3904544 A1

⑯ ⑯ Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

⑯ ⑯ Erfinder:

Gröbe, Anneliese, Dr.rer.nat., 7300 Esslingen, DE;  
Chmiel, Horst, Prof. Dr.-Ing.habil., 7250 Leonberg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ ⑯ Polymermembranen auf der Basis von Polyvinylidenfluorid, Verfahren zu deren Herstellung und deren  
Verwendung

Die Erfindung betrifft Polymermembranen auf der Basis von Polyvinylidenfluorid (PVDF), ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Ultrafiltration. Die Membranen werden nach bekannten Techniken aus homogenen Lösungen hergestellt, welche zu 5 bis 30 Gew.-% aus PVDF und zu 0,01 bis 30 Gew.-% aus Sulfonsäuren und/oder deren Salzen bestehen, die durch Sulfonierung der Polyetheretherketone der Formel (I) bzw. durch anschließende Neutralisation der Sulfonsäuren erhältlich sind. Die Membranen werden anschließend mit methanolischen Lösungen behandelt, welche zu 0,1 bis 5 Gew.-% aus den oben genannten Sulfonsäuren und/oder deren Salzen bestehen. Dieses Verfahren liefert Membranen mit ausgezeichneten hydrophilen Eigenschaften, großen thermischen und mechanischen Stabilitäten und hohen transmembranen Flüssen.  
-(-O-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-)...

⑯ ⑯ DE 3904544 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polymermembranen auf der Basis von Polyvinylidenfluorid (PVDF), ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Ultrafiltration.

5 Ultrafiltrationen werden überwiegend in wäßrigen Systemen durchgeführt, so daß an die mechanische und thermische Stabilität (Sterilisierbarkeit bis 140°C) der hierfür eingesetzten Membranen, an deren Beständigkeit gegenüber Säuren und Alkalien und deren gezielt einstellbaren hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften besonders hohe Anforderungen gestellt werden. Von den bisher zur Membranherstellung eingesetzten Polymeren können diese Anforderungen nicht gleichzeitig erfüllt werden, vor allem zeigen diese, neben guter thermischer 10 Beständigkeit bis etwa 140°C, keine ausreichende mechanische Stabilität.

10 Polyvinylidenfluorid (PVDF), ein zur Herstellung von Membranen eingesetztes Polymer, ist zwar bis etwa 300°C thermisch beständig, es zeigt jedoch in wäßrigen Systemen extrem hydrophobe Eigenschaften (EP-A2 02 49 513), die zu einer schlechten Benetzung der Membranen in wäßrigen Systemen führen. Man hat deshalb versucht, Polymerlösungen zu Membranen zu verformen, die neben dem hydrophoben PVDF noch ein hydrophiles Polymer wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) enthalten (EP-A1 00 12 557). Damit jedoch die resultierenden 15 Membranen tatsächlich auch ausreichende hydrophile Eigenschaften zeigen, werden so große Mengen an PVP benötigt, daß die Membranen nicht mehr die erforderliche mechanische Stabilität besitzen. Außerdem wird das wasserlösliche PVP durch Wasser aus der Membran ausgewaschen.

15 Diesen Nachteil versuchte man zu beheben, indem man das PVP durch energiereiche Strahlung auf PVDF-Membranen aufpfpft (A. Niemöller und G. Ellinghorst, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 151, Nr. 2489, 49–67 (1987)). Es ist jedoch bekannt, daß die Pfpfung sowohl einen technisch aufwendigen Prozeß darstellt, als auch zu einer ungleichmäßigen Verteilung des aufgepfpften Polymers führt. Durch diese Pfpfung von PVP auf PVDF-Membranen erfolgt neben einer Hydrophilierung (Erhöhung der Wasseraufnahme um 45 Gew.-%) auch eine Steigerung des transmembranen Flusses um den Faktor 3. Dieser Effekt ist jedoch an 20 einen ganz bestimmten, nur schwer einstellbaren, engen Pfpfungsgrad gebunden. Wird dieser überschritten, so treten gegenteilige Effekte auf.

20 Man hat auch versucht, durch Mischen von PVDF mit Polyvinylacetat und dessen anschließender Verseifung zu wasserlöslichen Polyvinylalkoholen, die Hydrophile dieser Membranen und damit deren transmembranen Fluß zu erhöhen (EP-A1 00 12 557). So haben Membranen mit einem Anteil von 65 Gew.-% Polyvinylacetat am Gesamtpolymergehalt der Membran einen Fluß von  $41 \text{ lm}^{-2} \text{h}^{-1} / 345 \text{ kPa}$ ; das sind  $11,8 \text{ lm}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ . Werden jedoch weniger als 40 Gew.-% an Polyvinylacetat zugegeben, bezogen auf den Gesamtpolymergehalt der Membran, so führt dies zu Membranen, die schlechtere transmembrane Flüsse aufweisen als Membranen aus 25 reinem PVDF.

25 Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, Polymermembranen zur Verfügung zu stellen, die neben hoher thermischer und mechanischer Belastbarkeit eine hohe Hydrophile, große transmembrane Flüsse und ein Rückhaltevermögen von 95% für Substanzen mit Molekulargewichten zwischen 700 und 1400 aufweisen.

30 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man aus homogenen Lösungen L1, welche zu 5 bis 30 Gew.-% aus PVDF und zu 0,01 bis 30 Gew.-% aus Sulfonsäuren (PEEKSO<sub>3</sub>H) und/oder deren Salzen bestehen, nach bekannten Techniken Membranen fertigt, und die Oberfläche dieser Membranen anschließend 35 mit methanolischen Lösungen L2 behandelt, welche zu 0,1 bis 5 Gew.-% aus Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H und/oder deren Salzen bestehen. Die Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H sind z. B. durch gezielte Sulfonierung der Polyetheretherketone (PEEK, Poly(oxy-1,4-phenylen-oxy-1,4-phenylen-carbonyl-1,4-phenylen)) der Formel (I) zugängig, die entsprechenden Salze erhält man aus den Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H durch Neutralisation (X. Jin, M. T. Bishop, Th. S. Ellis und F. E. Karasz, British Polymer Journal 17, No. 1, 4–10 (1985)).

40  $-(\text{O}-\text{p-C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{p-C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{p-C}_6\text{H}_4-)_n-$  (I)

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch diese geringen Zusätze drastische morphologische Änderungen der submikroskopischen Struktur des PVDF (fibrillär) in Richtung auf globuläre Einheiten zu verzeichnen sind, die für den erhöhten Fluß der Membranen verantwortlich gemacht werden. Polymermembranen, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, verfügen neben hoher thermischer und mechanischer Stabilität auch über ausgezeichnete hydrophile Eigenschaften. Sie zeigen transmembrane Flüsse von bis zu  $700 \text{ lm}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ , einen "bubble point" größer als 6 bar und ein Rückhaltevermögen für Substanzen mit Molekulargewichten bis 1300 von bis zu 95%.

55 Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwenden homogene Lösungen L1, die zu 5 bis 30 Gew.-% aus PVDF und zu 0,01 bis 1 Gew.-% aus den Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H und/oder deren Salzen bestehen.

60 Geeignete Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H bzw. deren Salze zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z. B. aus Polyetheretherketonen der Formel (I), mit Werten für  $n$  zwischen 35 und 350 erhältlich. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwenden Sulfonsäuren und/oder deren Salze, die aus Polyetheretherketonen der Formel (I) mit Werten für  $n$  zwischen 50 und 300 zugängig sind.

65 Geeignete Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H bzw. deren Salze zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z. B. solche, deren Schwefelgehalt, bezogen auf die Sulfonsäure PEEKSO<sub>3</sub>H, 1 bis 9 Gew.-% beträgt, bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwenden Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H bzw. deren Salze mit einem Schwefelgehalt, bezogen auf die Sulfonsäure PEEKSO<sub>3</sub>H, von 2 bis 7 Gew.-%. Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H mit diesem Schwefelgehalt sind einerseits sehr hydrophil, aber andererseits bei Temperaturen von 140°C (Sterilisation) nicht mehr wasserlöslich, wodurch deren Auswaschen aus der Membran, gefolgt von einer Veränderung der Membranqualität, verhindert wird.

Geeignete homogene Lösungen L1 zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten einen Feststoffgehalt von 20 bis 40 Gew.-%, bevorzugte Ausführungsformen weisen einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% auf.

Geeignete Salze der Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z. B. Natrium-Salze PEEKSO<sub>3</sub>Na und/oder Ammonium-Salze PEEKSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> und/oder Zink-Salze PEEK-SO<sub>3</sub>Zn 1/2.

Bevorzugte Lösungsmittel zur Herstellung der homogenen Lösungen L1 sind dipolar aprotische, wie z. B. Dimethylformamid und/oder N-Methylpyrrolidon und/oder Dimethylacetamid und/oder Dimethylsulfoxid. Es kann entweder nur ein einziges Lösungsmittel verwendet werden, oder aber auch Gemische aus mehreren.

Die Herstellung der modifizierten PVDF-Lösung L1 erfolgt durch Suspendieren der beiden Polymere im Lösungsmittel bzw. -gemisch bei Temperaturen zwischen -40°C und 25°C mit anschließendem raschen Erhitzen auf ca. 80°C. Zur Herstellung der Membranen werden die Lösungen L1 nach bekannten Verfahren weiterverarbeitet. Sie werden z. B. auf ein Polyethylenterephthalat-Gewebe oder -Vlies, das auf einer Glasplatte befestigt ist, aufgebracht, mit einer Rakel zu einem Film gezogen, der dann anschließend in einem Phaseninversionsprozeß zu einer Membran ausgefällt wird. Anstelle von Filmen können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nach bekannten Techniken auch andere Formkörper, wie z. B. Hohlfäden, Folien oder Schäume hergestellt werden, neben Flachmembranen auch Schlauch- oder Kapillarmembranen.

Die Fällung der Membranen kann bei Temperaturen zwischen -20°C und +50°C erfolgen. Als Fällungsmittel können Wasser oder Wasser/Lösungsmittel-Gemische verwendet werden; die Lösungsmittel hierfür sind bevorzugt dipolar aprotisch, wie z. B. Dimethylformamid und/oder N-Methylpyrrolidon und/oder Dimethylacetamid und/oder Dimethylsulfoxid. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwenden Wasser/Lösungsmittel-Gemische, welche 5 bis 50 Gew.-% Lösungsmittel enthalten.

Auf diese Membranen wird nach bekannten Verfahren, wie z. B. durch Aufsprühen oder Aufstreichen von methanolischen Lösungen L2, welche 0,1 bis 5 Gew.-% der Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H und/oder deren Salze enthalten, ein Film aus diesen Sulfonsäuren bzw. aus deren Salzen aufgebracht, welcher Schichtdicken zwischen 0,5 und 1 µm aufweist und welcher auf dieser Unterlage gut haftet. Durch diese Maßnahme wird die Hydrophilie der Membranoberfläche weiter erhöht. Die hierfür geeigneten Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H bzw. deren Salze sind die gleichen, die zur Herstellung der homogenen Lösungen L1 eingesetzt werden können. Um gegebenenfalls die Wasserlöslichkeit der Membranoberfläche zu vermindern, können die an der Oberfläche befindlichen Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub> bzw. deren Salze mit Ca<sup>++</sup>-Ionen vernetzt werden.

Fügt man den homogenen Lösungen L1 geringe Mengen eines Tensids zu, so bewirkt dieser Zusatz in den fertigen Membranen weitere morphologische Änderungen der submikroskopischen Struktur. Es entstehen ausgeprägte Fingerstrukturen, deren Lamellen von Hohlräumen durchzogen sind. Diese Morphologieänderungen werden für den erhöhten Fluß der Membranen verantwortlich gemacht. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwenden als Tensid ein Perfluoroctansulfonat, wie z. B. das Tetraethylammoniumperfluoroctansulfonat der Formel (II).



Anhand der folgenden Beispiele wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert. Die Charakterisierung der Membranen bezüglich Größe und Verteilung der Poren erfolgte nach dem "bubble point"-Test nach ASTM F 316, die Bestimmung des transmembranen Wasserflusses wurde mit der Berghofzelle durchgeführt. Zur Bestimmung des transmembranen Flusses wurden mit Ethanol benetzte Membranen eingesetzt, zur Bestimmung des "bubble points" mit Alkohol benetzte feuchte Membranen mit Durchmessern von 47 mm. Die Messungen wurden an drei Proben dreimal wiederholt, der Gasdurchtritt erfolgte oberhalb eines Druckes von 6 bar. Der Sulfonierungsgrad ist definiert als Zahl der Mole Schwefel pro Repetiereinheit.

#### Beispiel 1

16,9 g PVDF (Pulver, Aldrich) und 0,1 g PEEKSO<sub>3</sub>Na (Pulver, Korngröße kleiner als 0,5 mm, Sulfonierungsgrad 0,7) werden in 83 ml Dimethylformamid (DMF, Fluka, destilled in glass) unter Rühren (300 U/min) bei -30°C mit 9 bis 11°C/min bis 20°C und mit 3°C/min von 20 bis 80°C erwärmt und danach noch weitere 10 min mit 300 U/min bei 80°C gerührt. Anschließend wird über ein mehrlagiges Filter bestehend aus 6 Lagen PES-Gewebe mit einem Druck von 3 bis 5 bar langsam blasenfrei filtriert.

Diese Lösung wird auf ein Polyethylenterephthalatgewebe (Einzeltiter der Fäden 18,1 Denier, 45fädig, Gesamttiter 816 Denier, 110 g/m<sup>2</sup>, Luftdurchlässigkeit 100 l/m<sup>2</sup>sec, bei einem Druck von 20 mm Wassersäule), das auf einer Glasplatte einer Stärke von 3 mm befestigt ist, mit einer Rakel 200 µm ausgezogen und in entionisiertem Wasser bei 4°C mit einer Verweilzeit von 30 Minuten ausgefällt. Anschließend wird während 18 Stunden unter fließendem entionisierten Wasser von 10°C gewässert, bei Raumbedingungen getrocknet und mit einer Lösung von 2 Gew.-% PEEKSO<sub>3</sub>Na (Sulfonierungsgrad 0,7) in Methanol besprührt.

Der "bubble point" der unter diesen Bedingungen hergestellten Membran ist größer als 6 bar, der Wasserfluß bei 1 bar 600 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> und das Rückhaltevermögen gegen Cytochrome C 95%.

#### Beispiel 2

17 g PVDF werden gemäß Beispiel 1 in 83 ml Dimethylformamid gelöst und daraus gemäß Beispiel 1 eine Membran hergestellt. Der "bubble point" der Membran ist größer als 6 bar, der Wasserfluß beträgt bei 1 bar 92 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, das Rückhaltevermögen gegen Cytochrome C 36%.

## Beispiel 3

18,9 g PVDF und 0,1 g PEEKSO<sub>3</sub>Na werden in 80 ml DMF gelöst und gemäß Beispiel 1 zu Membranen verformt. Der "bubble point" ist größer als 6 bar, der Wasserfluß beträgt bei 1 bar 351 l m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> und das Rückhaltevermögen gegen Cytochrom C 95%.

## Beispiel 4

Gemäß Beispiel 3 werden Membranen hergestellt, als Fällbad wird Wasser, dem 15 Gew.-% Dimethylformimid/Liter zugesetzt sind, verwendet. Der "bubble point" der Membran ist größer als 6, der Wasserfluß bei 1 bar 143 l m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>.

## Beispiel 5

19 g PVDF werden gemäß Beispiel 1 in 81 ml DMF gelöst und gemäß Beispiel 1 zu Membranen verformt. Diese haben einen "bubble point" größer als 6, einen Wasserfluß bei 1 bar von 59 l m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> und ein Rückhaltevermögen gegenüber Cytochrom C von 41%.

## Beispiel 6

18,9 g PVDF, 0,1 g PEEKSO<sub>3</sub>Na und 0,5 g Tetraethylammoniumperfluoroctansulfonat (FT248) werden in 81 ml DMF gelöst und in Wasser, das 0,5 g FT248/l enthält, bei 4°C gemäß Beispiel 1 zu Membranen verformt. Diese haben einen "bubble point" größer als 6 bar und einen Wasserfluß bei 1 bar von 679 l m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> und ein Rückhaltevermögen gegenüber Cytochrom C von 95%.

## 25 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymermembranen auf der Basis von Polyvinylidenfluorid (PVDF), dadurch gekennzeichnet, daß, man eine homogene Lösungen L1, bestehend zu

- 30 a) 5 bis 30 Gew.-% aus PVDF und zu
- b) 0,01 bis 30 Gew.-% aus Sulfonsäuren (PEEKSO<sub>3</sub>H) und/oder deren Salzen, welche durch Sulfonierung der Polyetheretherketone (PEEK, Poly(oxy-1,4-phenylen-oxy-1,4-phenylen-carbonyl-1,4-phenylen)) der Formel (I)



erhalten wurden,

nach bekannten Techniken in Membranen überführt, und daß man die Oberfläche dieser Membranen anschließend mit einem Film überzieht, indem man die Membranen mit methanolischen Lösungen L2 behandelt, welche zu 0,1 bis 5 Gew.-% aus den Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H und/oder deren Salzen bestehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bevorzugt homogene Lösungen L1 verwendet, welche zu

- a) 5 bis 30 Gew.-% aus PVDF und zu
- b) 0,01 bis 1 Gew.-% aus den Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H und/oder deren Salzen bestehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H bzw. deren Salze verwendet, die durch Sulfonierung von Polyetheretherketonen PEEK der Formel (I) mit Werten für n zwischen 35 und 350 erhalten wurden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bevorzugt Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H bzw. deren Salze verwendet, die durch Sulfonierung von Polyetheretherketonen der Formel (I) mit Werten für n zwischen 50 und 300 erhalten wurden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H bzw. deren Salze verwendet, deren Schwefelgehalt, bezogen auf die Sulfonsäure PEEK-SO<sub>3</sub>H, 1 bis 9 Gew.-% beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H bzw. deren Salze verwendet, deren Schwefelgehalt, bezogen auf die Sulfonsäure PEEKSO<sub>3</sub>H, bevorzugt 2 bis 7 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man homogene Lösungen L1 verwendet, deren Feststoffgehalt 20 bis 40 Gew.-% beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man homogene Lösungen L1 mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% verwendet.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Natrium-Salze PEEKSO<sub>3</sub>Na der Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H verwendet.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Ammonium-Salze PEEKSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> der Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H verwendet.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Zink-Salze PEEKSO<sub>3</sub>Zn<sub>1/2</sub> der Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H verwendet.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel für die homogenen Lösungen L1 dipolar aprotische Lösungsmittel verwendet. 5

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Dimethylformamid und/oder N-Methylpyrrolidon und/oder Dimethylacetamid und/oder Dimethylsulfoxid verwendet.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den homogenen Lösungen L1 0,25 bis 1 g/l eines Tensids zusetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man ein anionisches Tensid zusetzt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionisches Tensid ein Perfluorotansulfonat zusetzt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tetraethylammoniumperfluorotansulfonat der Formel (II) zusetzt. 10

 $C_8F_{17}SO_3^-[N(C_2H_5)_4]^+$  (II)

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Membranen bei Temperaturen zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $+50^{\circ}\text{C}$  ausfällt. 15

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fällungsmittel für die Membranen Wasser verwendet.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fällungsmittel für die Membranen ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch verwendet. 20

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel dipolar aprotisches Lösungsmittel verwendet.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Dimethylformamid und/oder N-Methylpyrrolidon und/oder Dimethylacetamid und/oder Dimethylsulfoxid verwendet.

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch mit 0 bis 50 Gew.-% Lösungsmittel verwendet. 25

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man bevorzugt ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch mit 5 bis 50% Lösungsmittel verwendet.

25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß man methanolische Lösungen L2 verwendet, die bevorzugt zu 0,5 bis 2 Gew.-% aus den Sulfonsäuren PEEK-SO<sub>3</sub>H und/oder deren Salzen bestehen. 30

26. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die methanolischen Lösungen L2 auf die Polymermembranen aufsprüht.

27. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die methanolischen Lösungen L2 auf die Polymermembranen aufstreicht. 35

28. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymermembranen in die methanolischen Lösungen L2 eintaucht.

29. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß man die an der Membranoberfläche befindlichen Sulfonsäuren PEEKSO<sub>3</sub>H bzw. deren Salze mit Ca<sup>++</sup>-Ionen vernetzt. 40

30. Polymermembranen, gekennzeichnet durch ihre Herstellung nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 29.

31. Polymermembranen nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Flachmembranen handelt.

32. Polymermembranen nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Schlauchmembranen handelt. 45

33. Polymermembranen nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Kapillarmembranen handelt.

34. Polymermembranen nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Hohlfasern handelt.

35. Verwendung der Polymermembranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 30 bis 34 zur Ultrafiltration. 50

55

60

65

— Leerseite —